

⑪ 公開特許公報 (A) 昭62-275007

⑤Int.Cl. ⁴	識別記号	厅内整理番号	④公開 昭和62年(1987)11月30日
C 01 B 25/38		7508-4G	
A 61 K 6/00		7166-4C	
// C 01 B 25/32		7508-4G	審査請求 未請求 発明の数 2 (全4頁)

⑥発明の名称 歯科材料用Ca₄P₂O₉粉末およびその製造法

⑦特 願 昭61-116835

⑧出 願 昭61(1986)5月21日

⑨発明者 古田 雄司	塩尻市大字宗賀1 昭和電工株式会社塩尻研究所内
⑩発明者 宮崎 弘	塩尻市大字宗賀1 昭和電工株式会社塩尻研究所内
⑪発明者 木村 嘉孝	東京都港区芝大門1丁目13番9号 昭和電工株式会社内
⑫発明者 平岩 正	塩尻市大字宗賀1 昭和電工株式会社塩尻研究所内
⑬出願人 昭和電工株式会社	東京都港区芝大門1丁目13番9号
⑭代理人 弁理士 志賀 正武	外2名

明細書

1. 発明の名称

歯科材料用Ca₄P₂O₉粉末およびその製造法

2. 特許請求の範囲

(1) 2~32μm粒径の一次粒子を70wt%以上含み、充填嵩密度が1.2以上であることを特徴とした歯科材料用Ca₄P₂O₉粉末。

(2) 脱酸カルシウム粉末と第二リン酸カルシウム粉末を1:1のモル比に均一に混合した粉末、或いは炭酸カルシウム粉末とビロリン酸カルシウム粉末を2:1のモル比に均一混合した粉末を0.1t/cm³以上の圧力で成形し、1200℃以上の温度で反応させた後、これを粉碎、分級して2~32μm粒径の粉末を70wt%以上含む粉末とすることを特徴とする歯科材料用Ca₄P₂O₉粉末の製造法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、歯科セメント、根管充填材等の歯科材料として好適な、充填嵩密度が高く、破碎抗力の大きい硬化体をつくることが出来る歯科材料用Ca₄P₂O₉粉末、およびその製造法に関する。

(従来の技術)

従来、歯科において用いられるセメント用フィラーとしては、酸化亜鉛や酸化けい素が使用されているが、これらは、生体親和性のないことが欠点となっている。このため、最近人骨組成に近く、生体親和性の高いα-アーリン酸三カルシウム(以下α-TCPという)が注目されている。しかし、従来の製造法によるα-TCPは充填嵩密度が小さく、これを混練用液と混練した硬化体は、破碎抗力が小さく、歯科材料としては不適当であった。

そのため、本発明者等は、これとは別に、充填嵩密度が大きく、破碎抗力の大きい硬化体が得られるα-TCP粉末の製造法を提案した。

(発明が解決しようとする問題点)

しかし、上記方法で製造したα-TCPは、800kg/cm³以上の破碎抗力の硬化体が得られる

が、その崩壊率は2%以上と高いので、この崩壊率でも使用可能なものに用途が広がられる。

本発明者は、 α -TCPに構造が類似している $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ に着目し、鋭意研究を推進した。

通常、 $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ の粉末は、炭酸カルシウム (CaCO_3) と、第二リン酸カルシウム (CaHPO_4) またはピロリン酸カルシウム ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$) の粉末を所定のモル比に混合し、合成温度で焼成した後解砕してつくられる。

しかし、この方法でつくられた $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ 粉末は、一次粒子の粒径が最大でも数μm程度で、二次凝聚粒子も多く、粒度は不安定で、充填高密度が1.2未満と低かった。その結果、例えばアクリル酸85重量部とイタコン酸15重量部の共重合体の40~60wt%の水溶液を混練用液とした硬化体の破碎効力は200t/cm以下と全く不充分なものであった。

本発明者等は、歯科材料用 α -TCP粉末製造法の開発に際して得られた知識に基づき、種々検討を重ねた結果、 α -TCPと同様、

32μm粒径の粉末を70wt%以上含む粉末とする歯科材料用 $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ 粉末の製造法にある。

(発明の具体的構成および作用)

本発明において、 $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ の合成原料として用いられる CaCO_3 、 CaHPO_4 、 $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 粉末の粒度は、厳密な制限はないが、粗粒では固体間の反応が遅いので、通常、平均粒径が5μm以下の粉末として用いられる。また、原料は CaCO_3 と $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の場合はモル比1:1、 CaCO_3 と $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ の場合は2:1に混合される。

また、成形圧力は0.1t/cm以上特に1t/cm~2t/cmが好ましい。成形圧力が0.1t/cm未満では、所望の粒度分布のものが得にくい。この場合、0.1t/cmをやや下まわる圧力で成形を行なっても、例えば1400°C以上の温度で焼成すると所望の粒径、粒度分布のものが得られるが、加熱温度が高くて経済的でない。また、成形圧力が2t/cmを超えてても破碎抗力の向上は

$\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ においても、粉末の粒子の形状、粒度分布、充填高密度等が、これをフィラーとした硬化体の破碎抗力を左右することを知見した。

本発明は上記の知見に基づいてなされたもので、生体親和性がよく、充填高密度が高く、これを用いてつくった硬化体の破碎抗力が大きく、しかも崩壊率が小さく、歯科材料用として好適な $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ 粉末およびその製造法を提供することを目的とする。

(問題点を解決するための手段)

本発明は上記の目的を達成するためになされたもので、その要旨は、2~32μm粒径の一次粒子を70wt%以上含み、充填高密度が1.2以上である歯科材料用 $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ 粉末、および炭酸カルシウム粉末と第二リン酸カルシウム粉末を1:1のモル比に均一に混合した粉末、或いは炭酸カルシウム粉末とピロリン酸カルシウム粉末を2:1のモル比に均一混合した粉末を0.1t/cm以上の圧力で成形し、1200°C以上の温度で反応させた後、これを粉碎、分級して2~

なく経済的に不利となる。上記加圧成形は、ラバープレス、ブリッケティングマシン、金型プレス等が使用出来る。

上記加圧成形した成形体を焼成する温度は、1200°C以上であることが必要である。焼成温度が1200°C未満では、反応が充分に進まず、結晶相、物性が劣る。焼成温度が1200°C~ $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ の融点の間の温度であれば、特に制限はないが、不必要に高いことは、経済的損失が大きく好ましくない。上記焼成は、電気炉で行なわれ、雰囲気は通常の大気雰囲気、好ましくは乾燥空气中で行なわれ、焼成時間は成形体が1200°Cを越えてから、1~6時間程度である。

焼成され、反応生成した $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ 成形体は、粗粉碎後ボールミル、等によって粉碎し、これを風力分級機で分級し、2~32μmの範囲の粒子が70wt%以上含まれた粉体とする。この場合、2~32μmの範囲の粒子が70wt%未満では、歯科用セメントのフィラーとして充分な破碎抗力が得られない。また、充填高密度は

1. 2以上、特に1. 4以上が好ましい。1. 2未満では充分な破碎抗力が得られない。

上記方法によってつくられた $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ 粉末をSEM観察したところ、いずれもプロッキーな一次粒子で、2次凝聚粒、或いはサンゴ状の粒子は全く認められず、その充填高密度は1. 4以上であった。

この $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ 粉末を歯科治療に用いるには、通常、上記アクリル酸、イタコン酸共重合体の50wt%程度の水溶液を混練用液として混練して用いられるが、 $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ 粉末／混練用液の重量混合比は1. 0～2. 0が好ましい。重量混合比が1. 0未満では硬化体の破碎抗力が低くなり、2. 0を越えると、粉末が多くて充分の混練ができない。混練用液としては上記共重合体の他、乳酸ポリマーとグリコール酸の水溶液（例えば乳酸ポリマー23wt%、グリコール酸6wt%）が用いられる。

このように、本発明の方法によってつくられた $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ 粉末をアクリル酸、イタコン酸共

重合体水溶液と混練した硬化体は、いずれも、700kg/cm²以上の破碎抗力を有し、しかも崩壊率は2%未満である。

また、上記方法における原料粉末混合物を1200°C以上に加熱して予めかじめ $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ を生成させ、これを0. 1t/cm²以上の成形圧で加圧成形し、この成形体を再度1200°C以上で焼成し、粉碎、分級した2～32μmの範囲の粒子を70wt%以上含む $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ 粉末は、いずれもプロッキーな一次粒子で2次凝聚粒、或いはサンゴ状の粒子はなく、その充填高密度は1. 4以上で、その混練用液と混練した硬化体の破碎抗力は、700kg/cm²以上で、しかも崩壊率は2%未満であった。このように物性のよいものが得られるものの、工程が増加して製法としては不利となる。

しかし、上記の結果は、所定のモル比に均一混和した原料粉末を処理するに際し、最終的に0. 1t/cm²以上の圧力で成形し、この成形体を1200°C以上で加熱処理すれば、これを粉碎、

分級することによって、歯科用セメントのフィラーとして優れたプロッキーな一次粒子の $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ 粉末が得られることを示すものである。

（実施例）

次に実施例、比較例を示して本発明を説明する。
実施例1

CaCO_3 と $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ をモル比2:1で、2時間粉碎、混合し、ラバープレスで1t/cm²の圧力で成形し、大気雰囲気で1300°Cで3時間焼成した。焼成後これを乳鉢で2000μm以下に粗粉碎し、さらにポーミルで24時間粉碎した。これを分級し、5～16μmが90wt%の $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ 粉末を得た。この粉末をSEM観察したところ、二次凝聚粒子ではなく、すべてがプロッキーな一次粒子でその充填高密度は1. 5であった。次いで、混練用液としてアクリル酸85重量部と、イタコン酸15重量部の共重合体の50%水溶液を用い、 $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ 粉末／共重合体溶被比1. 5の割合で混練し、硬化体を得た。

この硬化体の破碎抗力は711kg/cm²、崩壊率は0. 8%であった。但し、崩壊率はJIS-T6602に示されるように混練用液と混練した混練硬化体を37°Cの水中に24時間浸漬し、その硬化体の重量減少率を%によって示したものである。

比較例1

CaCO_3 と $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ をモル比2:1で2時間粉碎混合し、1300°Cで3時間焼成して $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ となし、ポールミルで2時間解碎した。解碎後の粒度分布は、48μm以下で、粒径3. 8μm以下が50wt%であり、その充填高密度は1. 15であった。この粉末をSEM観察したところ、一次粒子径は、最大8μmで、多くのサンゴ状一次粒子や二次凝聚粒が認められた。この $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ 粉末を用い、実施例1と同じにして硬化体をつくったが、その破碎抗力は285kg/cm²であった。

実施例2

比較例1で得た充填高密度1. 15の

$\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ 粉末を、ラバープレスで $1\text{t}/\text{dm}^2$ の圧力で成形し、 1300°C で 3 時間焼成した。これを、 $2000\mu\text{m}$ 以下に粗粉砕し、さらにボーラミルで粉砕し、分级して $3\sim16\mu\text{m}$ が 90 wt % の粒度分布の $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ 粉末した。これを用いて実施例 1 と同じ条件、操作で充填密度および得られた硬化体の破碎抗力を測定したところ、実施例 1 と同様の結果が得られた。

比較例 2

CaCO_3 と $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ をモル比 $1:1$ で 2 時間粉砕混和し、ラバープレスで $1\text{t}/\text{dm}^2$ の圧力で成形し、 1300°C で 3 時間焼成し、 $\alpha-\text{TCP}$ とした。これを乳鉢で $2000\mu\text{m}$ 以下に粗粉砕し、次いでボーラミルで 24 時間粉砕した。これを分级して $5\sim16\mu\text{m}$ が 90 wt % の $\alpha-\text{TCP}$ 粉末を得た。この粉末を用いて、実施例 1 と同じ条件操作で硬化体をつくった。この硬化体の破碎抗力は $896\text{kg}/\text{dm}^2$ であったが、崩壊率は 5 % と高い値を示した。

(効果)

以上述べたように、本発明の $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ 粉末は、充填密度が大きく、これを混練用液と混練した硬化体は、破碎抗力が大きく、崩壊率が小さい等優れた物性を有し、またその製法は上記物性の $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ 粉末を効率よくつくることが出来るので、歯科治療に寄与することが極めて大きい。

出願人 昭和電工株式会社

代理人 弁理士 志賀正武



手 線 补 正 書 (自発)

昭和 61 年 7 月 22 日

特許庁長官 殿



1. 事件の表示

昭和 61 年特許願第 116835 号

2. 発明の名称

歯科材料用 $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ 粉末およびその製造法

3. 补正をする者

特許出願人

(200) 昭和電工株式会社

4. 代理人

東京都中央区八重洲 2 丁目 1 番 5 号

東京駅前ビル 6 階

弁理士(6490) 志賀正武



5. 补正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄。

6. 补正の内容

(1) 第 2 頁第 2 行、「破碎効力」とあるを「破碎抗力」と訂正する。

(2) 第 3 頁第 7 行、「 (CaHPO_4) 」とあるを「 $(\text{CaHPO}_4 \text{ または } \text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ 」と訂正する。(3) 第 5 頁第 6 行～第 7 行、「 CaHPO_4 、 $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ 」とあるを「 CaHPO_4 、 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ 」と訂正する。

(4) 第 9 頁第 19 行～第 20 行、「共重合体溶液比」とあるを「共重合体水溶液比」と訂正する。



61.7.23

出願第二類
中島